

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Dezember 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/096553 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 20/00 (74) Anwalt: WALTER, Wolf-Jürgen; Felke & Walter, Normannenstrasse 1-2, 10367 Berlin (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/01980 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. Mai 2002 (27.05.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 26 394.5 28. Mai 2001 (28.05.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SYNTEC GESELLSCHAFT FÜR CHEMIE UND TECHNOLOGIE DER INFORMATIONSAUFZEICHNUNG MBH [DE/DE]; ChemiePark Bitterfeld-Wolfen Areal A, Werkstattstrasse 10, 06766 Wolfen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RICHTER, Andreas, M. [DE/DE]; Im Mühlengrund 25, 06188 Plößnitz (DE). FELICETTI, Michael [DE/DE]; Steg 3, 06110 Halle (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

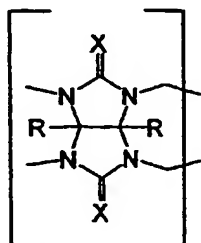
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: INORGANIC ABSORBENT COMPOSITES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: ANORGANISCHE ABSORBIERENDE KOMPOSITE, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND VERWENDUNG



n (cyclo)

(57) Abstract: The invention relates to novel inorganic absorbent composites consisting of an open-pore, solid, inorganic matrix, comprising cucurbiturils of general formula (I) which are chemically linked in the matrix. Said cucurbiturils form a macrocycle having a cage structure, consisting of n repeating units, wherein n is a whole number 5, 6, 7 or 8, R represents hydrogen or C₁-C₃ alkyl, and X represents O, S or N. X and R can be the same or different. Said composites are produced by reacting cucurbituril with an inorganic matrix-forming agent, such as silica gel, at 15 to 90°C in a liquid medium. The inventive composites can be used as absorption materials and catalyst supports.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue anorganische absorbierende Komposite aus einer offenporigen, festen, anorganischen Matrix mit in der Matrix chemisch gebundenen Cucurbiturilen der allgemeinen Formel (I) wobei die Cucurbiturile einen Makrocyclus mit Käfigstruktur bilden, bestehen aus n sich wiederholenden Einheiten, worin n eine ganze Zahl 5, 6, 7 oder 8 ist, und worin R die Bedeutung Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl hat, und X ist O, S oder N, und worin X und R gleich oder verschieden sein können. Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung von Cucurbituril mit einem anorganischen Matrixbildner, wie Kieselgelen, bei 15 bis 90°C in flüssigem Medium. Die Verwendung ist als Absorptionsmaterial und Katalysatorträger möglich.

WO 02/096553 A2

5

10

Anorganische absorbierende Komposite, Verfahren zur Herstellung und Verwendung

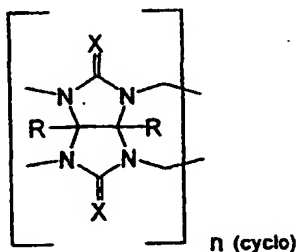
15

Die Erfindung betrifft neue anorganische absorbierende Komposite auf der Grundlage von Cucurbiturilen sowie die Herstellung und Anwendung der Komposite.

20

Cucurbiturile sind Makrocyclen der allgemeinen Formel (1). Sie sind durch eine cyclische Käfigstruktur gekennzeichnet und besitzen die Eigenschaft, Moleküle an oder in den Makrozyklus zu absorbieren.

25



(1)

30

Cucurbit[6]uril (Formel 1, $n = 6$, $R = H$, $X = O$) stellt dabei den am besten untersuchten Vertreter dar, wobei $n=5$, $R=\text{Methyl}$, $X=O$ sowie $n=5,6,7,8$, $R=H$, $X=O$ ebenfalls bekannt sind. Beim Cucurbit[6]uril (Formel 1, $n = 6$, $R = H$, $X = O$) hat der hydrophobe Hohlraum einen Durchmesser von 550 ppm und die beiden Molekülöffnungen, welche von jeweils 6 Carbonylgruppen gebildet werden, einen Durchmesser von 400 ppm (Freeman, W. A. et al. J.Am.Chem.Soc. 1983, 103, 7367-7368). Cucurbit[6]uril fällt bei der Herstellung als ein feinteiliger, amorpher Feststoff an, welcher in organischen und anorganischen Lösungs-

35

mitteln sehr schlecht löslich ist. In wässrigen Salzlösungen und Säuren ist die Löslichkeit höher.

5 Cucurbit[6]uril besitzt die Eigenschaft, mit einer Vielzahl von organischen Verbindungen und anorganischen Kationen Komplexe zu bilden. Dabei werden die Verbindungen entweder am Molekül oder im Molekül ganz oder teilweise komplexiert (zu Gast-Wirt-Komplexen siehe Neugebauer, R. et al. J. Chem.Soc., Perkin Trans. 2, 1998, 529-534).

10 Die Komplexierung wird von der chemischen Struktur der an- und eingelagerten Verbindungen beeinflusst. Deshalb sind Cucurbiturile für selektive Absorption von Stoffen aus Lösungen von großem Interesse.

15 Buschmann, H.-J. et al. beschreiben in Textilveredlung, 1991, 26, 153- 157 erfolgreiche Versuche zur Abtrennung von Farbstoffen aus Abwässern mit Cucurbit[6]uril. Die Autoren zeigen jedoch auch, daß Cucurbit[6]uril aufgrund der geringen Teilchengröße nur eine geringe Durchströmungsgeschwindigkeit für Farbstofflösungen besitzt. Für eine technische Anwendung ist das von Nachteil. Jedoch kann durch Auffällen von Cucurbit[6]uril auf Trägermaterialien (z. B. Kieselgel), die Absorption von Farbstoffen erhöht und eine akzeptable Durchströmungsgeschwindigkeit ermöglicht werden (Buschmann, H.J. et al. a.a.O. S. 160- 162).

20 Die Fällung von Cucurbit[6]uril auf Kieselgel wird z.B. dadurch erreicht, daß man eine Lösung von Cucurbit[6]uril in Salzsäure (Verhältnis 1:6) auf Kieselgel M60 aufziehen läßt und durch Zugabe von Wasser das Cucurbit[6]uril ausfällt.

30 Auf diese Weise werden Absorbenzien erhalten, die sich in Absorptionssäulen einsetzen lassen. Die auf diese Weise hergestellten Absorbenzien besitzen jedoch Nachteile:

Bei wiederholter Beladung und Regenerierung kommt es zu einer

Ausspülung der aktiven Komponente Cucurbituril, d.h. die Standfestigkeit ist stark begrenzt. Weiterhin ist die Kapazität dieser Absorbenzien zu gering.

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Absorptionsmaterialien unter Einbeziehung von Cucurbiturilen bereitzustellen, die eine hohe Absorptionskapazität und Standfestigkeit besitzen.

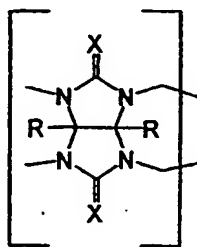
10 Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, Trägermaterialien mit Komplexierungseigenschaften und guter Regenierbarkeit zu entwickeln.

15 Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung der neuen Materialien.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Komposite von Cucurbiturilen und deren Gemischen in anorganischen Matrizen hergestellt und eingesetzt werden. Diese Komposite sind
20 dadurch gekennzeichnet, daß die Cucurbiturile in sehr feiner Form in die anorganische Matrix fest eingebaut sind. Durch Wahl geeigneter Matrizen und deren Herstellung wird eine hohe Porosität erzeugt, die zu einer hohen Absorptionskapazität dieser Komposite führt.

25 Erfindungsgemäß bereitgestellt werden daher anorganische absorbierende Komposite, wobei die Komposite aus einer offenporigen, festen, anorganischen Matrix bestehen mit in der Matrix chemisch gebundenen Cucurbiturilen der allgemeinen Formel (1)

30



(1)

35

n (cyclo)

wobei die Cucurbiturile einen Makrocyclus mit Käfigstruktur bilden, bestehend aus n sich wiederholenden Einheiten, worin n eine ganze Zahl 5, 6, 7 oder 8 ist, und worin R die Bedeutung Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl hat, und X ist O, S oder N, und worin X und R jeweils gleich oder verschieden sein können.

Unter "chemisch gebunden" werden sowohl Hauptvalenzbindungen als auch Nebenvalenzbindungen (van der Waals-Bindungen) verstanden.

10

In den neuen Kompositen ist die anorganische Matrix ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus oxididischen Körpern von Silicium, Bor, Aluminium, Phosphor, Titanium, Zink, Zinn und Gemischen davon. Bevorzugt sind Oxide von Silicium, Oxide von Aluminium, Silicate, Alumosilicate und Zeolithe. Unter "Oxide" oder "oxidische Körper" werden auch solche Verbindungen verstanden, die teilweise Hydroxide enthalten, wie im Falle von Silicium (Kieselgele) oder Aluminium (saure Tonerden). Besonders bevorzugt sind Kieselgele, Alumosilicate, Zeolithe und Oxidgemische.

20

Bevorzugt ist weiterhin ein Komposit, enthaltend ein Gemisch von Cucurbiturilen der Formel 1 mit n = 5 bis 8, wobei der Anteil von n = 6 im Bereich von 80-85 Gew-% liegt, bezogen auf das Gesamtgemisch.

25

Eine bevorzugte Bedeutung für R ist Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, wenn R die Bedeutung C₁-C₅-Alkyl hat.

30

Eine bevorzugte Bedeutung für X ist Sauerstoff.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind die Komposite auf einem Trägermaterial abgeschieden. Ein solches Trägermaterial ist beispielsweise ein poröses Glas, eine Glasfaser, ein Gläsgewebe, eine Glaswolle, ein textiler Träger, eine Aktivkohle, ein Silicagel, ein Tonscherben oder ein Trä-

35

ger, wie er üblicherweise als Katalysatorträger eingesetzt wird. Solche Katalysatorträger sind z.B. Aluminiumoxid, Silicate, Zeolithe, Kaolin, Kieselgel, Kieselgur, Hydrotalcite, Zirkoniumoxid, Titaniumoxid, Gemische davon und makroporöse anorganische Oxidgemische.

Die Herstellung der als Ausgangsverbindungen eingesetzten Cucurbiturile kann beispielsweise gemäß DE 100 40 242 A1 erfolgen. Dabei wird unter Kühlung Acetylendiharnstoff in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und anschließend Formaldehydlösung hinzugegeben. Bei diesem Verfahren wird weder Wasser hinzugegeben noch Wasser abdestilliert. Das gebildete Cucurbituril, das aus einem Gemisch von Cucurbiturilen der Formel 1 mit $n = 5$ bis 8 besteht, wird durch Ausfällen in Eiswasser, Abtrennen des Niederschlages, Waschen und Trocknen erhalten und kann in dieser Form für die vorliegende Erfindung eingesetzt werden.

Die neuen Komposite sind, abhängig von der Herstellung, grobe Feststoffe oder feinteilige Pulver. Für den praktischen Einsatz müssen die neuen Komposite, angepaßt an den jeweiligen Verwendungszweck, konfektioniert werden. Dies kann in an sich bekannter Weise durch Mahlen, Sieben, Formpressen und Tabletieren oder durch Aufziehen auf Trägermaterialien, wie Gläser oder Glaswolle oder Glasfasern oder andere textile Träger, erreicht werden.

Die Konfektionierung kann dabei bereits parallel zur Bildung der anorganischen Matrix erfolgen, z. B. indem geeignete Trägermaterialien mit mindestens einer der Komponenten die zur Bildung der Matrix notwendig sind, behandelt werden. In einem folgenden Schritt findet die eigentliche Matrixbildung durch Sol/Gel-Bildung und chemische Bindung statt.

Die Konfektionierung wird auch erreicht, indem nach dem Vereinigen aller Komponenten, die für die Bildung des Komposits

notwendig sind, ein Trägermaterial mit dieser Mischung behandelt wird und die endgültige Bildung des Komposites auf dem Trägermaterial stattfindet.

- 5 Die neuen Komposite zeichnen sich durch eine hohe Absorptionskapazität gegenüber vielen Verbindungen aus, wobei die Absorption sowohl in der Gasphase, als auch in der Flüssigphase stattfinden kann. Das macht die neuen Komposite in besonderer Weise für den Einsatz als Absorbentien für organische und
10 anorganische Verunreinigungen aus Abwässern geeignet.

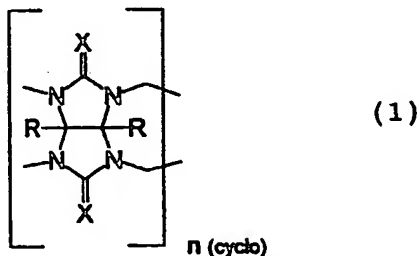
Die neuen Komposite besitzen für verschiedene Stoffe ein unterschiedliches Absorptionsverhalten. Diese Eigenschaft macht sie zu aktiven und selektiven Absorbentien für chromatographische Verfahren wie Gaschromatographie und Flüssigchromatographie. Als Besonderheit bei der Absorption ist anzusehen, daß
15 die in der porösen Matrix verankerten Cucurbiturile in dem durch die cyclische Struktur gebildeten inneren Hohlraum hydrophob sind, während die durch =O, =S oder =N gebildeten Portalgruppen hydrophil sind.
20

Das Absorptionsverhalten der neuen Komposite kann durch teilweise oder vollständige Komplexierung der eingelagerten Cucurbiturile in breiten Grenzen modifiziert werden, dies kann
25 insbesondere für den Einsatz als Absorbentien in chromatographischen Systemen von Interesse sein. So können z. B. durch Absorption von aliphatischen und aromatischen Aminen basische Zentren im Komposit geschaffen werden. Durch Absorption von aliphatischen und aromatischen Phosphinen in das Komposit,
30 insbesondere in die oben erwähnte Hohlraumstruktur der Cucurbiturile, können die Liganden für daran zu immobilisierende Katalysatoren gebildet werden und damit Katalysator-Komplexe bereitgestellt werden. Auf diese Weise sind die neuen Komposite als solche oder aufgetragen auf Katalysatorträgermaterialien
35 auch für die chemische Katalyse einsetzbar.

In den neuen Kompositen sind die absorptionsaktiven Curcubiturile in der porösen Matrix fest durch chemische Bindung eingebaut. Dadurch wird ein Ausschwemmen der Cucurbiturile aus der Matrix verhindert und die Zahl der Beladungs- und Regenerierungszyklen kann auf diese Art erheblich erhöht werden, so daß eine wirtschaftliche Verwertung möglich ist.

Die Regenerierung der Absorptionsmaterialien ist auf verschiedenen Wegen möglich, z. B. durch Extraktion mit organischen oder anorganischen Lösungsmitteln oder durch Ozonisierung .

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von anorganischen absorbierenden Kompositen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen anorganischen Matrixbildner bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 90 °C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, mit einem Cucurbituril der allgemeinen Formel (1)



wobei die Cucurbiturile einen Makrocyclus mit Käfigstruktur bilden, bestehend aus n sich wiederholenden Einheiten, worin n eine ganze Zahl 5, 6, 7 oder 8 ist, und worin R die Bedeutung Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl hat, und X ist O, S oder N, und worin X und R jeweils gleich oder verschieden sein können, in einem flüssigen Medium umgesetzt.

Die Herstellung dieser Komposite beruht auf der Bildung der Matrix aus der flüssigen Phase, die auf verschiedenen Wegen erfolgen kann. In jedem Fall ist es jedoch wichtig, daß mindestens eine der Komponenten (Cucurbiturile oder Matrizenbildner) in einer flüssigen Phase vorliegt, wobei es sich dabei um Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen handeln kann.

Als anorganische Matrizenbildner können z. B. Silicate, Siliciumverbindungen, Aluminate oder Aluminiumsalze, Phosphate, Borate, Titanate bzw. deren Mischungen in Form von Lösungen oder Emulsionen in organischen oder anorganischen Lösungsmitteln, wie z. B. Wasser, verwendet werden. Diese Matrizenbildner bilden durch geeignete und an sich bekannter Behandlung mit Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und/oder Säuren oder Basen, Gele aus. Diese Gelbildung läuft oft über das Stadium von Solen. Die Gele können durch geeignete Behandlung, z.B. durch Trocknung bei erhöhter Temperatur, z.B. bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 150 °C in feste, hochporöse Matrizen für die Cucurbiturile umgewandelt werden.

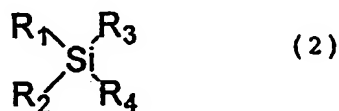
Eine bevorzugte Herstellung läuft daher als Sol-Gel-Prozeß ab, bei dem aus gelösten Vorstufen der Matrixbildner durch Hydrolyse und Kondensation zunächst ein Sol aus den diskreten, gelösten Kolloidpartikeln gebildet wird. Diese verschmelzen im weiteren Verlauf unter Ausbildung kovalenter Bindungen zu einem Gel. Durch Entfernung des Lösungsmittels z.B. durch Trocknung des feuchten Gels bilden sich formstabile poröse Körper. Durch Wahl von pH-Werten und Temperaturen können die Porengrößen in weiten Grenzen beeinflußt werden. So erhält man z.B. Kieselgele je nach pH-Wert bei saurerer Reaktion engporige, bei basischer Reaktion mittelporige und weitporige Gele.

Die Herstellung der Komposite soll am Beispiel von Cucurbit[6]uril und Kieselgel erläutert werden.

Cucurbituril löst sich in wäßrigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalisalzen. Aus diesem Grund löst es sich in wässrigen Lösungen von Alkalisilikaten. Bei diesen Lösungen handelt es sich um klare, farblose Flüssigkeiten, die bei Zugabe von anorganischen oder anorganischen Säuren zu einem Gel erstarren. Nach einer angemessenen Zeit, wird dieses Gel abgepreßt

und mit Wasser ionenfrei gewaschen. Nach dem Trocknen bildet es eine weiße, körnige Masse, die durch Mahlen und Sieben konfektioniert werden kann.

5 Weiterhin löst sich Cucurbituril in anorganischen und organischen Säuren, wie z. B. Salzsäure oder Ameisensäure. Diese Lösungen sind klare, farblose Flüssigkeiten. Die Herstellung der neuen Komposite kann in der Weise geschehen, daß eine Lösung von Cucurbituril in einer Säure mit einer Siliziumver-
10 bindung der Formel (2)



15 in Kontakt gebracht wird, wobei in Formel (2) R_1 bis R_4 gleiche oder unterschiedliche Reste darstellen, die durch Hydrolyse abgespalten werden können, wie z. B. Alkoxy, Phenoxy, Halogen, Dialkylamino, Diarylamino. Die Bildung des Komposites geschieht beispielsweise über einen Sol-Gel-Prozeß aus der Siliciumverbindung und schließt das bei diesem Prozeß ausfallende
20 Cucurbituril in feinst verteilter und gebundener Form in die Matrix ein.

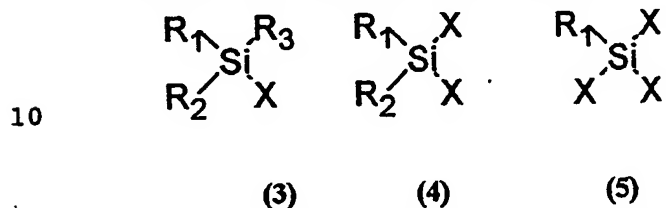
R_1 , R_2 , R_3 und R_4 sind gleiche oder unterschiedliche Reste, die
25 durch Hydrolyse abgespalten werden können, ausgewählt unter geradkettigem oder verzweigtem C_1 - C_5 -Alkoxy, Phenoxy, Halogen, Di- C_1 - C_4 -alkylamino und Diarylamino, wobei die Alkyl- oder Arylreste gegebenenfalls substituiert sein können, und X ist eine Gruppe, die gleich oder verschieden sein kann,
30 und die durch Hydrolyse nicht abgespalten werden kann, ausgewählt unter C_1 - C_4 -Alkyl und Aryl.

Als Arylrest ist Phenyl bevorzugt.

35 Als Halogensubstituent kann Fluor, Chlor, Brom oder Iod eingesetzt werden. Substituenten für die Di- C_1 - C_4 -Alkylaminoreste

am Alkylteil oder die Diarylaminoreste am Arylteil können Fluor, Chlor, Brom oder Iod sein.

In einer weiteren Ausführungsform kann die Matrix in weiten Grenzen dadurch variiert werden, indem die Siliziumverbindungen der Formel (2) ganz oder teilweise durch Siliziumverbindungen der Formeln (3) bis (5)



ersetzt werden, wobei R_1 bis R_3 ein Rest wie oben angegeben und X eine Gruppe ist, die unter den angewandten Bedingungen am Si gebunden bleibt, wie z. B. C_1 - C_4 -Alkyl oder Aryl.

Der Alkylrest bzw. der Alkylteil im Alkoxyrest kann Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, Pentyl sein, wobei Methyl, Ethyl, Propyl und i-Propyl bevorzugt sind.

Der Rest X kann gegebenenfalls auch substituiert sein, beispielsweise durch Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Die Herstellung der neuen Komposite kann auch in der Weise erfolgen, daß dispergiertes Cucurbituril in eine der oben erwähnten Matrizenbildner eingebracht und dann in geeigneter Weise durch Zusatz von Säuren oder Basen die Bildung der anorganischen Matrix ausgelöst wird.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Bildung der neuen Komposite auch durch Matrixbildung aus hydrolysierbaren Verbindungen, wie Silikaten, Siliziumverbindungen der Formel (2) und (3), Alkalialuminaten, Phosphaten, Boraten oder Titanaten und deren Mischungen, oder aus zeolithischen Synthesegelen in Gegenwart von Kieselgel oder anderen Trägermaterialien, wie z.B. Zeolithen, Tonkugeln, Aktivkohle und

ähnlichen durchgeführt werden. Auf diese Weise können die neuen Komposite auf einer Vielzahl unterschiedlicher Träger aufgebracht werden, beispielsweise auch auf übliche Katalysatorträger.

5

Zeolithische Synthesegel bestehen z.B. aus SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O und Wasser. Für eine templatfreie Synthese von Zeolith MFI wird z.B. die Zusammensetzung

100 SiO_2 : Al_2O_3 : 28 Na_2O : 4000 H_2O verwendet.

10

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Alle Angaben erfolgen in Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

15

In einem Becherglas werden 400 ml Wasser auf 80°C erwärmt. Man löst darin 30 g Natriumsilicat und gibt 10 g Cucurbit[6]uril hinzu. Nach Zugabe von 20 ml konzentrierter Salzsäure wird das ausgefallene Produkt abgesaugt, gewaschen und 24 Stunden bei 100°C getrocknet. Man erhält 63 g eines weißen Feststoffes, der einen Komposit aus Kieselgel und Cucurbituril darstellt.

20

Beispiel 2

In einem Becherglas wird in 50 ml konzentrierter Salzsäure 0,5 g Cucurbituril gelöst, wobei das Cucurbituril der Formel (1) entspricht mit $n=5-8$ und einem Anteil von $n=6$ von 84 Gew-%; X ist Sauerstoff; R ist H. Dann gibt man 51,6 g Tetraethylsilanol hinzu und rührt 12 Stunden ($\text{pH} = 7$). Man saugt das Produkt ab, wäscht mit Wasser und trocknet 12 Stunden bei 100°C. Man erhält 16,2 g eines weißen Feststoffes.

25

Die Herstellung des Cucurbiturils erfolgte durch Umsetzung von 1,03 l konz. Schwefelsäure mit 1,08 kg Acetylendiarnstoff unter Rühren und Kühlen bei 65-70 °C. Dann wurde 1,752 l Formaldehydlösung (37 %ig) innerhalb 1 Stunde zugegeben, wobei die Viskosität der Reaktionslösung stieg. Nach Erwärmung der Lösung auf 100-110 °C für 4 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die klare Lösung wurde unter Rühren auf 10 kg Eis

30
35

und 15 l Wasser gegossen und abgesaugt. Nach dem Waschen mit 28 l Wasser wurde das Produkt im Trockenschrank bei 100-130 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 633 g entsprachen 50 % der theoretischen Ausbeute.

5 Beispiel 3

In einem Becherglas wird in 75 ml konzentrierter Salzsäure 0,7 g Cucurbituril gemäß Beispiel 2 gelöst. Dann gibt man 5 g Methoxy-triethoxysilan und 40 g Tetraethylsilanol hinzu und rührt 18 Stunden (pH = 2-3). Man saugt das Produkt ab, wäscht mit Wasser und trocknet 12 Stunden bei 100°C. Man erhält 16,2 g eines weißen Feststoffes.

10 Beispiel 4

In einem Becherglas werden 400 ml Wasser auf 80°C erwärmt. Man löst dann 30 g Natriumsilikat und gibt dann 10 g Cucurbituril gemäß Beispiel 2 hinzu. Nach Zugabe einer Lösung von 4 g Natriumaluminat in 70 ml Wasser werden 10 g Natriumhydroxid zugegeben und bei 70°C- 80°C 3 Stunden gerührt (pH = 8). Man läßt abkühlen, saugt ab und trocknet bei 130°C. Man erhält 14,5 g eines weißen Feststoffes.

20 Beispiel 5

In einem Becherglas werden 200 ml Wasser auf 80°C erwärmt. Man löst darin 15 g Natriumsilikat und gibt 5 g Cucurbituril gemäß Beispiel 2 hinzu. Dann tropft man innerhalb von 30 Minuten 10 ml Titan-tetra-isopropylat hinzu und rührt 2 Stunden (pH = 3-4). Nach Zugabe von 20 ml konzentrierter Salzsäure wird das Produkt abgesaugt, gewaschen und 24 Stunden bei 130°C getrocknet. Man erhält 43 g eines weißen Feststoffes.

25 Beispiel 6

In einem Becherglas werden 400 ml Wasser auf 80°C erwärmt. Man löst darin 30 g Natriumsilikat; und gibt 10 g Cucurbituril gemäß Beispiel 2 hinzu. Dann fügt man 20 g Kieselgel M60 zu und nach der Zugabe von 20 ml konzentrierter Salzsäure (pH = 2-3) wird das Produkt abgesaugt, gewaschen und 24 Stunden bei 100°C getrocknet. Man erhält 77 g eines weißen Feststoffes.

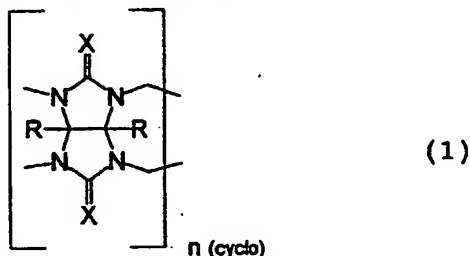
35

Beispiel 7

- In auf einem Vertikalrüttler mit Analysensieben (1,00 - 0,40 mm; 0,40 - 0,25 mm und 0,25 - 0,16 mm), Siebdeckel und Siebpfanne werden 206,5 g von nach Beispiel 2 erhaltenem Material 1 Stunde gerüttelt. Man erhält 41,8 g Produkt mit einer
- 5 Korngröße zwischen 1,00 - 0,40 mm, 13,2 g Produkt mit einer Korngröße zwischen 0,40 - 0,25 mm, 9,5 g Produkt mit einer Korngröße zwischen 0,25 - 0,16 mm und 57,1 g Produkt mit einer Korngröße kleiner 0,16 mm.
- 10 40 g des Produktes mit einer Korngröße zwischen 0,40 - 0,25 mm wurde zur Chromatographie eines Gemisches von 30 mg C.I. Acid red 44 und 60 mg Remazol[®] Brillant Violet 5R in 5 ml Wasser verwendet. Man erhält 75 ml einer Remazol[®] Brillant Violet 5R-Lösung und 100 ml einer C.I. Acid red 44-Lösung.
- 15 Im Vergleich wurde die Trennung von C.I. Acid red 44 und Remazol[®] Brillant Violet unter gleichen Bedingungen (eingesetzte Mengen und Laufgeschwindigkeit) mit Kieselgel 100 0,2 - 0,5 mm durchgeführt. Es konnte keine Auftrennung beobachtet werden.
- 20 Ein Vergleich mit einem nach dem Stand der Technik auf Kieselgel ausgefälltem Cucurbit[6]uril zeigte zwar im ersten und zweiten Trenngang ein noch nahezu gleiches Trennergebnis, das jedoch nach 3-8 maliger Regenierung des Produktes deutlich
- 25 herabgesetzt wurde und schließlich bei <20 % lag.

Patentansprüche

1. Anorganische absorbierende Komposite, dadurch gekennzeichnet, daß die Komposite aus einer offenporigen, festen, anorganischen Matrix bestehen mit in der Matrix chemisch gebundenen Cucurbiturilen der allgemeinen Formel (1)



wobei die Cucurbiturile einen Makrocyclus mit Käfigstruktur bilden, bestehend aus n sich wiederholenden Einheiten, worin n eine ganze Zahl 5, 6, 7 oder 8 ist, und worin R die Bedeutung Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl hat, und X ist O, S oder N, und worin X und R gleich oder verschieden sein können.

2. Komposite nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Matrix ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus bestehend aus oxidischen Körpern von Silicium, Bor, Aluminium, Phosphor, Titanium, Zink, Zinn und Gemischen davon.

3. Komposite nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Matrix ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Kieselgelen, Aluminiumoxiden, Alumosilicaten und Zeolithen.

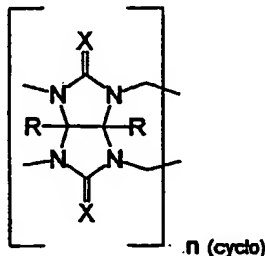
4. Komposite nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komposite auf einem Trägermaterial abgeschieden sind.

5. Komposite nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ein poröses Glas, eine Glasfaser, ein Glasgewe-

be, eine Glaswolle, ein textiler Träger, eine Aktivkohle, ein Silicagel, ein Tonscherben oder ein üblicher Katalysatorträger ist.

- 5 6. Verfahren zur Herstellung von anorganischen absorbierende-Kompositen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen anorganischen Matrixbildner bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 90 °C mit einem Cucurbituril der allgemeinen Formel (1)

10

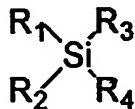


(1)

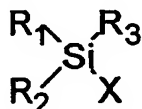
- 15 wobei die Cucurbiturile einen Makrocyclus mit Käfigstruktur bilden, bestehend aus n sich wiederholenden Einheiten, worin n eine ganze Zahl 5, 6, 7 oder 8 ist, und worin R die Bedeutung Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl hat, und X ist O, S oder N, und worin X und R gleich oder verschieden sein können,
20 in einem flüssigen Medium umgesetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Matrixbildner eine hydrolysierbare organische Siliciumverbindung, ein Silicat, Aluminat, Alumosilicat, Borat, Titanat
25 oder ein Gemisch davon oder ein zeolithisches Synthesegel einsetzt.

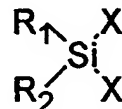
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Siliciumverbindung eine Verbindung der Formel (2),
30 (3), (4) oder (5)



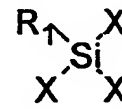
(2)



(3)



(4)



(5)

35

einsetzt, worin R₁, R₂, R₃ und R₄ gleiche oder unterschiedliche

einsetzt, worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleiche oder unterschiedliche Reste sind, die durch Hydrolyse abgespalten werden können, ausgewählt unter geradkettigem oder verzweigtem C_1 - C_5 -Alkoxy, Phenoxy, Halogen, Di- C_1 - C_4 -alkylamino und Diarylamino, wobei
5 die Alkyl- oder Arylreste gegebenenfalls substituiert sein können,
und X eine Gruppe ist, die gleich oder verschieden sein kann, und die durch Hydrolyse nicht abgespalten werden kann, ausgewählt unter C_1 - C_4 -Alkyl und Aryl.

10

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Medium aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus einer echten Lösung, einer Dispersion oder Emulsion des Matrixbildners in einem anorganischen oder organischen
15 Lösungsmittel, einer Lösung der Cucurbiturile oder einem Gemisch davon.

20

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von Trägermaterialien durchgeführt wird.

25

11. Verwendung der Komposite nach Anspruch 1 als aktive und selektive Absorbenzien für chromatographische Verfahren wie Gaschromatographie und Flüssigchromatographie.

12. Verwendung der Komposite nach Anspruch 1 für als Basis für daran immobilisierte Katalysatorkomplexe.